Über die Einwirkung

von

Pyro- und Orthophosphorsäurechlorid

auf sekundäre aliphatische Amine

sowie auf

Piperidin und Tetrahydrochinolin.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wenzel Schütte

aus

Ibbenbüren i. Westfalen.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0100

Einleitung.

Nach den Untersuchungen von Clermont[1], welcher zuerst den Tetraäthylester der Pyrophosphorsäure durch Einwirkung von Jodäthyl auf pyrophosphorsaures Silber darstellte, ist auf dem Gebiete, organische Abkömmlinge dieser Säure darzustellen, längere Zeit nicht gearbeitet worden. Nach der Entdeckung des Pyrophosphorsäurechlorids durch A. Michaelis und A. Geuther[2] war es zunächst Abbot[3], der den von Clermont entdeckten Pyrophosphorsäuretetraäthylester auf andere Weise. durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Pyrophosphorsäurechlorid erhielt. Erst in neuester Zeit ist dieses Gebiet weiter erforscht worden und sind auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis sowohl von Ladewig[4] als auch von Riegel[4] eine ganze Reihe organischer Abkömmlinge des Pyrophosphorylchlorids dargestellt worden.

[1]) Ann. 91. 375.
[2]) Ber. 4. 766.
[3]) Ber. 12. 1355.
[4]) Diss. Rostock 1896.

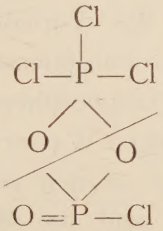
Ersterer untersuchte das Verhalten des Pyrophosphorsäurechlorids gegen Anilin und o-Toluidin und erhielt Verbindungen, in welchen die Chloratome desselben sowohl teilweise als auch sämmtlich durch den Anilin- resp. o-Toluidin-Rest ersetzt waren. Erstere Verbindungen bezeichnete derselbe auf Vorschlag des Herrn Prof. Michaelis als Mono-, Di-, Tri-n-pyrooxychlorphosphine oder Mono-, Di-, Tri-pyrophosphorsäurechloride letztere als Pyrophosphorsäuretetraanilide etc., welche Bezeichnungen ich auch in folgender Arbeit angewendet habe.

Riegel untersuchte zu gleicher Zeit das Verhalten des Pyrophosphorylchlorids gegen Phenole. Derselbe erhielt ebenfalls sowohl Mono-, Di-, Tri-pyrooxychlorphosphine, als auch Tetrasubstitutionsprodukte, fand aber zugleich, dass erstgenannte sich sämtlich im Vakuum nicht destillieren lassen, sondern sich hierbei in das entsprechende Oxychlorphosphin spalten. Das Pyrophosphorylchlorid schien also nach diesen Untersuchungen sehr geeignet zu sein, dasselbe in organische Verbindungen einzuführen resp. organische Derivate der Pyrophosphorsäure darzustellen. Es war nun von Interesse, bei der fraglichen Beständigkeit der Pyrooxychlorphosphine besonders der primären, das Verhalten dieser letzteren weiter zu studieren.

Die vorliegende Arbeit, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis anfertigte, beschäftigt sich zunächst mit Derivaten des Pyrophosphorylchlorids von aliphatischen sekundären Aminen, des

Piperidins und Tetrahydrochinolins, um dann später auf einige Untersuchungen des Phosphoroxychlorids auf Tetrahydrochinolin einzugehen.

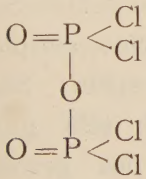
Was nun die primären Pyrooxychlorphosphine betrifft, so habe ich bei keinem der genannten Einwirkungsprodukte ein Pyro-Derivat erhalten können, sondern es bildete sich jedesmal als Zersetzungsprodukt das entsprechende Oxychlorphosphin. Es trat eine Spaltung ein an den mittleren Sauerstoff-Atomen, welche Zersetzung nach folgendem Schema sich erklären lässt:



bei Zugrundelegung der asymmetrischen Struktur des Pyrophosphorylchlorids.

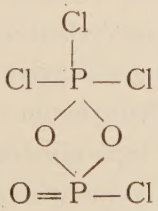
Von Michaelis und Geuther[1] wurden nämlich für dasselbe zwei Konstitutionsformeln aufgestellt, die symmetrische und asymmetrische:

I.



symmetrische Struktur.

II.



asymmetrische Struktur.

[1]) Ber, 4. 766.

Diese Autoren hielten die symmetrische Struktur für die wahrscheinlichere. Ladewig[1] lässt diese Frage unentschieden, die von ihm untersuchten Spaltungen lassen sich sowohl nach der symmetrischen, als auch nach der asymmetrischen Struktur erklären.

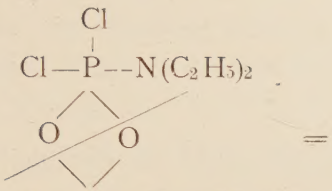
Riegel[1] dagegen hält nach den von ihm gemachten eingehenden Untersuchungen jeden Zweifel an der asymmetrischen Struktur für ausgeschlossen.

Derselbe führt als Beweis für die Richtigkeit seiner Behauptung das Verhalten der gesättigten Phenolester der Pyrophosphorsäure gegen Natronlauge, sowie des Pyrophosphorsäuretetraäthylesters beim Erhitzen und gegen Wasser an. Erstere spalten sich mit Natronlauge in den neutralen Phenylester der Phosphorsäure und in Monophenylphosphorsäure, während der Tetraäthylester sich glatt in Phosphorsäureäthylester und Monoäthylphosphorsäure zersetzt.

Auch ich möchte auf Grund meiner Untersuchungen die asymmetrische Struktur als die wahrscheinlichere annehmen.

Die im Verlaufe meiner Arbeit beobachtete Spaltung des Mono-diäthylamin - n - pyrooxychlorphosphins in Mono - diäthylamin - n - oxychlorphosphin, Salzsäure und Metaphosphorsäure lässt sich sehr gut nach der asymmetrischen Struktur des gewonnenen Körpers:

[1]) Diss. Rostoek 1896.



$$O=P-Cl + H.OH$$

$$PO\,Cl_2N(C_2H_5)_2 + HCl + HPO_3$$

erklären, aber weit schwieriger bei Annahme der symmetrischen Constitution.

Analoge Spaltungen erhielt ich ebenfalls beim Diisobutylamin, Piperidin und Tetrahydrochinolin.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Pyrophosphorsäurechlorids.

Das Pyrophosphorylchlorid wurde zuerst von A. Michaelis und A. Geuther[1] dargestellt und beschrieben.

Dieselben erhielten die Verbindung durch Einleiten von gasförmiger Untersalpetersäure in Phosphortrichlorid, welches durch Eismischung gut gekühlt war. Diese Methode wurde von M. Riegel[2]) in der Weise abgeändert, dass derselbe das durch Erhitzen von wasserfreiem Bleinitrat erhaltene Gasgemisch von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff über stark durch Eismischung gekühltes Phosphortrichlorid leitete. Diese Darstellungsweise wandte ich an. Das Reaktionsprodukt wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und die über 140° siedenden Anteile im luftverdünnten Raume destilliert. Bei 22 mm Druck und 110 bis 130° ging das Pyrophos-

[1]) Ber. 4. 766.
[2]) Dissertation. Rostock 1896.

phorylchlorid als eine farblose schwere Flüssigkeit über. Bei 26 mm Druck siedet das Pyrophosphorsäurechlorid bei 113—115°.

Ich machte zugleich die Beobachtung, dass die Ausbeute eine um so ergiebigere ist, je geräumiger der Glaskolben, in dem sich das Phosphortrichlorid befindet, resp. je grösser die Fläche des Phosphortrichlorids ist, die das Gasgemisch des Stickstoffdioxyds und Sauerstoffs berühren. Ferner ist darauf zu achten, dass das Gasgemisch von NO_2 und O in langsamem Strome über das Phosphortrichlorid geleitet wird, weil sonst besonders zu Anfang durch zu starkes Erhitzen des Bleinitrats die Reaktion eine so heftige wird, dass trotz starker Kühlung mit Eismischung der Kolben sich stark erwärmt und auf diese Weise die Ausbeute sehr beeinträchtigt wird.

Einwirkung von 2 Mol. Diäthylamin auf 1 Mol. Pyrophosphorylchlorid.

Ich versuchte zunächst ein Chloratom im Pyrophosphorsäurechlorid durch den Diäthylaminrest zu ersetzen, wobei die Reaktion theoretisch nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$P_2O_3Cl_4 + 2\,(C_2H_5)_2NH =$$
$$P_2O_3Cl_3N(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH\,.\,HCl.$$

Zu diesem Zwecke liess ich zu 4 gr (1 Mol.) gekühlten und mit niedrig siedendem Petroläther ver-

dünnten Pyrophosphorylchlorids aus einem Tropftrichter allmählich 2,3 gr (2 Mol.) ebenfalls mit niedrig siedendem Petroläther verdünntes Diäthylamin zutropfen. Es fand sofort Reaktion statt, indem sich salzsaures Diäthylamin ausschied. Auf wasserfreie Reagenzien und trockne Gefässe wurde besondere Sorgfalt gelegt. Nachdem die Lösung des Diäthylamins vollständig zugetropft war, erwärmte ich das Reaktionsgemisch kurze Zeit am Rückflusskühler auf ca. 40°, filtrierte vom salzsauren Diäthylamin ab und destillierte den unter 50° siedenden Petroläther ab. Den Rückstand fraktionierte ich im Vakuum. Bei 20 mm Druck und 105°—110° ging ein öliges hellgelbliches Produkt über, welches ich analysierte.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Chlorbestimmung:

0,1374 Substanz gaben 0,2037 Ag Cl, entsprechend 36,60 % Cl.

Berechnet für die Verbindung:

$P_2O_3Cl_3N(C_2H_5)_2 = 36,91\,\%$ Cl.

Phosphorbestimmung:

I. 0,2236 Substanz gaben 0,1341 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,72 % P.

II. 0,1374 Substanz gaben 0,0832 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,88 % P.

Berechnet für die Verbindung:

$P_2O_3Cl_3N(C_2H_5)_2 = 21,49\,\%$ P.

Der gefundene Körper konnte also unmöglich auf Grund dieser Phosphorbestimmungen mit dem gesuchten Monodiäthylamin-n-pyrooxychlorphosphin $P_2O_3Cl_3N(C_2H_5)_2$ identisch sein. Dagegen stimmten dieselben gut auf das Monodiäthylamin-n-oxychlorphosphin

$$PO\,Cl_2\,N(C_2H_5)_2.$$

Berechnet: für die Verbindung: $(C_2H_5)_2NPOCl_2$	Gefunden: I	II
P = 16,31 %	16,72 %	16,88 %
Cl = 37,36 „	36,60 %	

Ferner liegt der Siedepunkt der erhaltenen Verbindung mit dem des Monodiäthylamin-n-oxychlorphosphins, welches zuerst von A. Michaelis und K. Luxembourg[1] dargestellt wurde, vollständig zusammen. Letztere geben als Siedepunkt an 100° bei 15 mm Druck.

Einwirkung von 2 Mol. Diisobutylamin auf 1 Mol. Pyrophosphorylchlorid.

Um ganz sicher zu sein, dass in der That sich das Oxychlorphosphin gebildet hatte, machte ich denselben Versuch mit 2 Mol. Diisobutylamin und 1 Mol. Pyrophosphorylchlorid in derselben Weise

[1]) Ber. 29. 710.

wie vorher, um den fraglichen Körper womöglich im festen Zustande zu erhalten. Ich fand aber auch hier meine erste Beobachtung nur weiter bewiesen. Der erhaltene schön krystallisierende Körper, dessen Schmelzpunkt bei 54° lag, stimmt in seinen Eigenschaften mit denen des entsprechenden Oxychlorphosphins, welche Verbindung zuerst von A. Michaelis und K. Luxembourg[1] dargestellt wurde, vollständig überein. Die Identität bestätigt ferner folgende Analyse:

P-Bestimmung:

0,1886 Substanz gaben 0,0863 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,77% P.

Die Theorie erfordert nun aber für die Pyro-Verbindung $(C_4H_9)_2NP_2O_3Cl_3 = 17,99\%$ P, dagegen für die Ortho-Verbindung $(C_4H_9)_2NPOCl_2 = 12,60\%$ P.

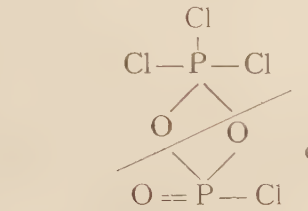
Ich nehme deshalb an, dass sich direkt das Oxychlorphosphin gebildet hat und nicht erst durch spätere Zersetzung.

Ich untersuchte den nach Abdestillieren des Monodiäthylamin-n-oxychlorphosphins in dem Fraktionskolben zurückgebliebenen bräunlichen, schmierigen Rückstand. Mit Wasser behandelt gab derselbe einerseits mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber, anderseits konnte ich in der wässrigen Lösung mit Magnesiamixtur direkt keinen Phosphor nachweisen. Erst nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure trat mit Magnesia-

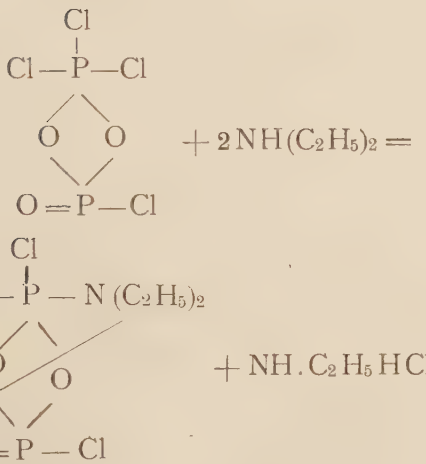
[1]) Ber. 29. 710.

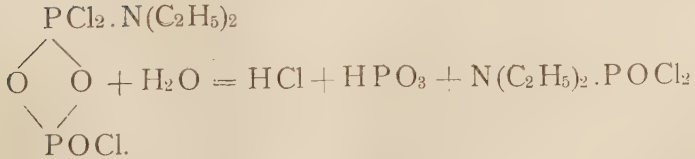
mixtur eine Fällung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia ein. Der Rückstand enthielt daher Salzsäure und Metaphosphorsäure.

Die Spaltung wäre dann bei Zugrundelegung der asymmetrischen Struktur des Pyrophosphorsäurechlorids, wie im nachfolgenden Schema durch den Strich angedeutet ist, vor sich gegangen:



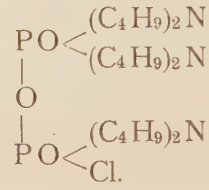
oder





Einwirkung von 8 Mol. Diisobutylamin auf 1 Mol. $P_2O_3Cl_4$.

Tridiisobutylamin-n-pyrooxychlorphosphin.



10 gr Pyrophosphorylchlorid (1 Mol.) liess ich aus einem Tropftrichter zu 40,95 (8 Mol.) mit etwas Petroläther (bei 40—50° siedend) verdünntem Diisobutylamin zutröpfeln. Beim Zutröpfeln von jedem Tropfen fand Reaktion statt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rückflusskühler ca. 2 Stunden lang auf 40—50° erwärmt. Darauf wurde das salzsaure Diisobutylamin abfiltriert und der Petroläther abdestilliert.

Beim Abdestillieren schied sich noch fortwährend salzsaures Salz ab, welches wieder abfiltriert wurde. Der Rückstand wurde längere Zeit im Exsikkator evakuiert, um auch das noch überschüssige Diisobutylamin zu entfernen.

Da die Masse aber durch ausgeschiedenes salzsaures Salz noch schmierig war und starken Geruch nach Diisobutylamin zeigte, wurde dieselbe im Scheidetrichter mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt war, kräftig durchgeschüttelt, worauf sich ein Teil in öligen Klumpen abschied. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, der Äther nach dem

Trocknen über Kaliumcarbonat im Exsikkator verdunstet, und der Rückstand, der nach längerem Stehen nicht fest wurde, im Vakuum fraktioniert.

Die Fraktionen bei 17 mm Druck und 240 bis 250°, sowie bei 250—275° wurden gesondert aufgefangen.

Die Fraktion von 240—250°, bei welcher Temperatur allerdings nur sehr wenig überdestillierte, wurde nach längerer Zeit fest und stellte nach dem Trocknen auf Thonplatten eine rein weisse Verbinduug dar und ist das Tridiisobutylamin-n-pyrooxychlorphosphin $P_2O_3Cl([C_4H_9]_2N)_3$

Der Schmelzpunkt liegt bei 42—43°.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Petroläther, Äther, Benzol.

Analysen:

P-Bestimmung:

0,1698 Substanz gaben 0,0710 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,66 % P.

Die Theorie erfordert 11,70 % P.

Cl-Betimmung:

0,1014 Substanz gaben 0,0287 AgCl, entsprechend 7,00 % Cl.

Berechnet für die Formel:

$P_2O_3Cl([C_4H_9]_2N)_3 = 6{,}70$ % Cl.

Die Fraktion von 250—275° bei 17 mm Druck erhielt ich als eine dicke, firnisartige, chlorfreie Masse, in der ich das Pyrophosphorsäuretetradiiso-

butylamin vermutete. Die Annahme erwies sich aber als eine irrige. Ich analysierte dasselbe und fand bei 0,2166 Substanz 0,1137 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 14,63 % P.

Die Theorie erfordert aber für die Formel:

$$([C_4H_9]_2N)_4P_2O_3 = 9{,}96\ \%\ P.$$

Bei einer zweiten Einwirkung liess ich zu 8 Mol. = 40,95 gr Diisobutylamin 1 Mol. = 10 gr Pyrophosphorsäurechlorid, beide unverdünnt, zutropfen unter bisweiliger Kühlung. Das Reaktionsgemisch wurde solange zunächsr auf 60—70°, dann im Ölbad auf 130—140° ca. 6 Stunden erhitzt, bis alles Chlor des Pyrophosphorylchlorids ersetzt war. Das erhaltene Produkt versetzte ich mit schwefelsäurehaltigem Wasser, schüttelte im Scheidetrichter tüchtig dnrch und nahm dann das ausgeschiedene Öl mit Äther auf. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dickes Öl, welches trotz längeren Stehens in der Winterkälte nicht fest wurde. Durch mehrfaches Behandeln mit grossen Mengen Äther schied sich aus demselben besonders beim Kühlen mit Eis ein weisses Pulver in sehr geringer Menge ab, welches abfiltriert wurde. Die Trennung der beiden Verbindungen war eine sehr schwierige und erfordert sehr viel Äther.

Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb anderseits ein dickflüssiges bräunliches Öl. Die feste Verbindung, die ich der geringen Ausbeute wegen nicht umkrystallisieren konnte, zeigte folgenden Phosphorgehalt:

P-Bestimmung:

0,0850 Substanz gaben 0,0468 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 15,37 % P.

Das dickflüssige Öl gab bei der Analyse folgende Zahlen:

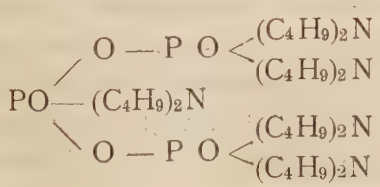
I. P-Bestimmung;

0,3134 Substanz gaben 0,1353 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,05 % P.

II. P-Bestimmung:

0,2930 Substanz gaben 0,1250 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,91 % P.

Vielleicht lässt sich diese letztere Verbindung auffassen als ein Derivat der Triphosphorsäure, einer kondensierten Orthophosphorsäure, in welcher die beiden äusseren H-Atome durch die beiden einwertigen Reste $PO<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ ersetzt sind. Dieselbe wurde von Fritz Schwarz[1] beschrieben und die Constitution derselben von M. Riegel[2] festgestellt. In diesem Falle würde dann jede der fünf OH-Gruppen durch den Rest $(C_4H_9)_2N$ ersetzt und die Zusammensetzung folgende sein:



[1]) Dissert. Rostock 1895.
[2]) Dissert. Rostock 1896.

Berechnet:	Gefunden:
f. d. letztere Formel $P_3O_5([C_4H_9]_2N)_5$	
	I. 12,05 % P.
11,43 % P.	II. 11,91 „ P.

Der zu hoch gefundene Phosphorgehalt ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass diese Verbindung sehr schwer, wie schon angegeben, von der festen mit höherem Phosphorgehalt zu trennen war.

Einwirkung von 1 Mol. Pyrophosphorylchlorid auf 2 Mol. Piperidin.

6,74 gr = 2 Mol. Piperidin liess ich aus einem Tropftrichter allmählich zu 10 gr = 1 Mol. Pyrophosphorsäurechlorid, welches mit vollständig wasserfreiem Äther verdünnt war, zutropfen. Darauf wurde das Reaktionsprodukt kurze Zeit am Rückflusskühler auf ca. 35° erwärmt und dann das ausgeschiedene salzsaure Salz abfiltriert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 26 mm Druck und 130 bis 135° ging ein fast farbloses Öl über, welches sich allerdings, wie nachstehende Analyse zeigt, nicht als die gewünschte und theoretisch resultierende primäre Pyroverbindung, sondern als das primäre Oxychlorphosphin erwies.

Bei einem zweiten Versuche liess ich in derselben Weise 5 gr = 1 Mol. Pyrophosphorylchlorid

auf 3,35 gr = 2 Mol. Piperidin einwirken und analysierte das Reaktionsprodukt nach Entfernen des salzsauren Salzes und Abdestillieren des Äthers direkt, ohne es zuvor zu fraktionieren, gelangte aber zu demselben Resultate:

Analysen:

I. P-Bestimmung (1. Versuch):

0,2552 Substanz gaben 0,1438 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 15,73 % P.

II. P-Bestimmung (2. Versuch):

0,2681 Substanz gaben 0,1499 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 15,61 % P.

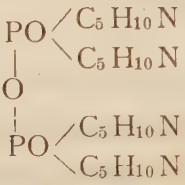
Die Theorie ergiebt nun aber für das Monopiperidin-n-pyrooxychlorphosphin $(C_5H_{10}N)P_2O_3Cl_3$ = 20.63 % P. Dagegen für das Oxychlorphosphin $(C_5H_{10}N)POCl_2$ = 15,34 % P.

Es hatte sich also auch in diesem Falle das Pyrophosphorsäurechlorid in demselben Sinne, wie schon bei der entsprechenden Einwirkung auf Diisobutylamin angegeben, gespalten.

Das Monopiperidin-n-oxychlorphosphin wurde zu gleicher Zeit von Kahnemann im hiesigen Laboratorium aus Phosphoroxychlorid dargestellt.

Einwirkung von 8 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Pyrophosphorylchlorid.

Pyrophosphorsäuretetrapiperidid.



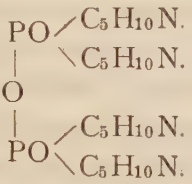
In einem vollständig trocknen Erlenmeyer wog ich 13 gr = 8 Mol. Piperidin ab, verdünnte mit wasserfreiem Äther und liess zu dieser Mischung aus einem ausgetrockneten Tropftrichter 5 gr = 1 Mol. Pyrophosphorylchlorid zutropfen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$8\,C_5H_{11}N + P_2O_3Cl_4 = (C_5H_{10}N)_4P_2O_3 + 4\,C_5H_{11}N.HCl.$$

Das Reaktionsprodukt erwärmte ich kurze Zeit am Rückflusskühler und filtrierte darauf vom salzsauren Salz ab. Nach Abdestillieren des Äthers erstarrte der Rückstand im evakuirten Exsikkator zu einer schmierigen Krystallmasse, die mit viel Äther behandelt, ein feines Krystallmehl abschied, welches abfiltriert wurde und sich als mit in Lösung gegangenes salzsaures Piperidin erwies. Den nach Verdunsten des Äthers zurückbleibenden schmierigen Rückstand trocknete ich möglichst auf Thonplatten und behandelte ihn darauf in einem Schälchen mit möglichst wenig Äther. Es schied sich ein feines Pulver ab, welches ab filtriert und aus Äther

umkrystallisiert wurde. Die Mutterlauge wurde in derselben Weise behandelt, nämlich im Exsikkator verdunstet und der Rückstand mit kleinen Mengen Äther behandelt.

Die Verbindung krystallisierte sehr schön aus Äther, schmolz bei 67° und stellte das Pyrophosphorsäuretetrapiperidid dar.



Die Ausbeute war eine schlechte. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

I. P-Bestimmung:

0,1610 Substanz gaben 0,0792 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,73% P.

II. P-Bestimmung:

0,1357 Substanz gaben 0,0672 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,82% P.

N-Bestimmung:

0,1580 Substanz gaben 16,8 ccm N bei einer Temperatur von 14° C. und einem Barometerstande von 754 mm, entsprechend 12,41% N.

C- und H-Bestimmung:

0,2601 Substanz gaben 0,5110 CO_2, entsprechend 53,57% C.

0,2601 Substanz gaben 0,2129 H_2O, entsprechend 9,09% H.

Für die Verbindung $(C_5H_{10}N)_4P_2O_3$	
berechnen sich:	Gefunden:
13,90 % P.	1) 13,73 % P.
	2) 13,82 % P.
12,55 % N.	12,41 % N
53,81 % C.	53,57 % C.
8,96 % H.	9,09 % H.

Das Pyrophosphorsäuretetrapiperidid ist eine rein weisse, in schönen eisblumenartigen Nadeln krystallisierende Verbindung, löslich in Äther und Alkohol. Beim Kochen mit Wasser trübt sich dasselbe stark, es scheidet sich die Verbindung teilweise ölig ab. Aus dem im Wasser gelösten schieden sich beim Abdampfen Krystalle aus. Ich vermutete auf diese Weise den Körper zu spalten, indem sich 2 Mol. der Dipiperidin-n-phosphinsäure bilden würden nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} PO(NC_5H_{10})_2 \\ | \\ O \\ | \\ PO(NC_5H_{10})_2 \end{array} + H|OH = (NC_5H_{10})_2PO.OH$$

Diese Annahme erwies sich aber als eine irrige, denn durch das Verhalten sowohl, als auch durch den Schmelzpunkt (70°) und die Analyse wies ich nach, dass es die ursprüngliche Verbindung war.

N-Bestimmung:

0,1126 Substanz gaben 11,8 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 759 mm, entsprechend 12,25 % N.

Berechnet für die Formel:

$(C_5H_{10}N)_4P_2O_3$ = 12,55 % N.

Das Pyrophosphorsäuretetrapiperidid ist also ziemlich beständig gegen Wasser.

Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Pyrophosphorsäuretetrapiperidid.

Ich versuchte nun durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge eine Spaltung des Pyrophosphorsäuretetrapiperidids herbeizuführen. 1,0 gr $(C_5H_{10}N)_4P_2O_3$ wurde mit ganz verdünnter Natronlauge zuerst eine Zeit lang auf 100°, dann weiter auf 115°, 130 bis 150° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Es schied sich ein gelbes Öl ab, welches beim Versetzen mit kaltem Wasser fest wurde.

Die feste Masse wurde abfiltriert. Im Filtrat war freies Piperidin und Phosphorsäure nachzuweisen. Die zurückbleibende feste Masse wurde aus Äther umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 77°.

Eine Phosphorbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1370 Substanz gaben 0,0671 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,67 % P.

Berechnet für die Formel:

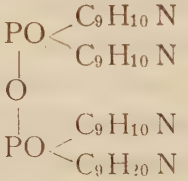
$(C_5H_{10}N)_4P_2O_3$ = 13,90 % P.

Hiernach hatte sich das Pyrophosphorsäuretetrapiperidid also teilweise zersetzt, teilweise war dasselbe auch unzersetzt zurück geblieben.

Es ist daher auch ziemlich beständig gegen Natronlauge.

Einwirkung von 8 Mol. Tetrahydrochinolin auf 1 Mol. Pyrophosphorsäurechlorid.

Pyrophosphorsäuretetratetrahydrochinolin.



Die Reaktion verläuft analog wie bei der entsprechenden Piperidinverbindung:

$$8\,C_9H_{11}N + P_2O_3Cl_4 =$$
$$(C_9H_{10}N)_4P_2O_3 + 4\,C_9H_{10}N.HCl.$$

Das Tetrasubstitutionsprodukt wurde dargestellt, indem ich zu 16,88 gr = 8 Mol. Tetrahydrochinolin, welches mit wenig Äther verdünnt war, allmählich 4 gr = 1 Mol. Pyrophosphorylchlorid zutropfen liess. Die Reaktion war eine verhältnismässig schwache, es schied sich am Boden ein öliges Produkt ab. Das Reaktionsprodukt wurde darauf am Rückflusskühler ca. 2 Stunden bis zum Siedepunkt des Äthers und nach Verdunsten des Äthers noch einige Zeit auf 70—100° erhitzt. Die Masse wurde vollständig

fest. Ich versetzte dieselbe mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt war, und schüttelte im Scheidetrichter tüchtig durch. Es schied sich ein öliges, schmieriges Produkt ab; dasselbe wurde mit Äther aufgenommen. Während des Verdunstens des Äthers schied sich ein bräunliches Öl ab, dasselbe wurde zum Auskrystallisieren hingestellt. Es resultierte eine halbfeste Masse. Beim Behandeln mit wasserfreiem Benzol schied sich noch salzsaures Tetrahydrochinolin ab. Dasselbe wurde abfiltriert, die Benzollösung verdunstet und der Rückstand, der trotz längeren Stehens in der Kälte ölig blieb und nicht krystallisierte, mit Petroläther behandelt, wodurch die Masse vollständig fest wurde.

Nach dem Abfiltrieren des Petroläthers wurde der Rückstand mit warmem Wasser gewaschen, um noch anhaftendes salzsaures Tetrahydrochinolin zu entfernen. Durch nochmaliges Behandeln mit Petroläther wurde die Masse wieder fest, um sich beim weiteren Behandeln mit demselben fein krystallinisch auszuscheiden. Es resultierte auf diese Weise ein fein krystallinisches gelbliches Pulver, welches an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und zusammenbackt. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. Dieselbe stellt das Pyrophosphorsäuretetratetrahydrochinolin $(C_9H_{10}N)_4P_2O_3$ dar.

Schmelzpunkt 58—60°.

Dasselbe liess sich nicht umkrystallisieren, weil

nach Verdunsten des Lösungsmittels stets ein öliges erst allmählich erstarrendes Produkt resultierte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

N-Bestimmung:

0,1218 Substanz gaben 8,8 ccm N bei einer Temperatur von 13° und einem Barometerstande von 758,5 mm, entsprechend 8,52% N.

Die Theorie erfordert 8,77% N.

P-Bestimmung:

0,3410 Substanz gaben 0,1230 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 10,07% P.

Die Theorie erfordert 9,71% P.

Die Ausbeute war eine sehr gute. Von verdünnter Natronlauge wird die Verbindung erst allmählich zerlegt.

Einwirkung von Salzsäure auf Pyrophosphorsäuretetratetrahydrochinolin.

0,5—0,75 gr Pyrophosphorsäuretetrahydrochinolin wurden mit ca. 20 gr verdünnter Salzsäure im Schiessrohr ca. 45 Stunden lang auf 100° erhitzt. Ich erhielt eine klare, bräunliche Lösung, in der direkt H_3PO_4 nachzuweisen war. Nach dem Verdunsten der Salzsäure blieben schöne tafelförmige Krystalle zurück, die nach dem Abspülen mit Alkohol und Umkrystallisieren bei 178° schmolzen.

Dieselben lösten sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und bestanden aus salzsaurem Tetrahydrochinolin.

Das Pyrophosphorsäuretetratetrahydrochinolin hatte sich also nach längerem Kochen mit Salzsäure vollständig gespalten.

Einwirkung von 2 Mol. Tetrahydrochinolin auf 1 Mol. Pyrophosphorylchlorid.

Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin.

Diesen Versuch stellte ich analog den entsprechenden früheren an, indem ich 2 Molekül = 4,2 gr Tetrahydrochinolin allmählich zu 1 Mol. = 4 gr Pyrophosphorylchlorid, welches mit wenig Äther verdünnt war, zutropfen liess. Es schied sich ein öliges Produkt ab; ich erwärmte einige Zeit am Rückflusskühler und liess die noch ölige Masse eine Nacht stehen. Am anderen Morgen wurde die Masse beim Durchschütteln plötzlich vollständig fest. Beim Behandeln mit Äther hinterblieb salzsaures Salz, welches abfiltriert wurde. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein rein weisser klein krystallinischer Körper zurück. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther erhielt ich schön ausgebildete Krystalle, die bei 78—79° schmolzen. Dieselben waren leicht löslich in Benzol und Alkohol,

schwer löslich in Athyläther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resnltate:

P-Bestimmung:

0,2969 Substanz gaben 0,1335 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,55 % P.

Cl-Bestimmung:

0,1079 Substanz gaben 0,1229 AgCl, entsprechend 28,17 % Cl.

Berechnet für:	Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{10}N.P_2O_3Cl_3$:	$C_9H_{10}N.POCl_2$:	
17,79 % P	12,40 % P	12,55 % P
30,55 „ Cl	28,40 „ Cl	28,17 „ Cl.

Es hatte sich also auch in diesem Falle nicht das Pyrooxychlorphosphin sondern das Oxychlorphosphin des Tetrahydrochinolins gebildet. Die Spaltung war also analog verlaufen, wie selbige schon beim Piperidin und Diisobutylamin angegeben.

Das Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin $C_9H_{10}N.POCl_2$ war noch nicht bekannt.

Einwirkung von 2 Mol. Tetrahydrochinolin auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid.

Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin.

$C_9H_{10}N.POCl_2$.

Zur weiteren Identificierung stellte ich letztere Verbindung auch aus dem Phosphoroxychlorid dar,

indem ich 6,9 gr = 2 Mol. Tetrahydrochinolin allmählich zutropfen liess zu 4 gr mit etwas Äther verdünntem Phosphoroxychlorid. Es schied sich anfangs nur wenig salzsaures Salz ab, beim Erwärmen am Rückflusskühler fand plötzlich Reaktion statt und die Masse wurde fest. Der feste Rückstand wurde mit Äther übergossen, ca. 1 Stunde stehen gelassen und Äther abfiltriert. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt. Es blieb salzsaures Tetrahydrochinolin zurück und aus der Ätherlösung krystallisierte beim Abdunsten die Verbindung heraus. Dieselbe wurde nochmals aus Äther umkrystallisiert. Aus demselben krystallisierte der Körper besonders am Boden der Krystallisationsschale in prachtvollen, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen.

Herr Prof. Geinitz hatte die Liebenswürdigkeit, dieselben im hiesigen mineralogischen Institute zu bestimmen. Derselbe machte mir darüber folgende Angaben:

Die Krystalle gehören zum monoklinen System, sie zeigen ein vorderes und seitliches Pinakoid, ein spitzes und stumpfes Doma.

Dieselben stellten das Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin $C_9H_{10}N.POCl_2$ dar. Schmelzpunkt 79°.

N-Bestimmung:

0,1593 Substanz gaben 8 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 16° und einem Barometer-

stande von 754 mm, entsprechend 5,80% N. Die Theorie erfordert 5,60 % N.

Das Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin wird von kaltem Wasser nicht verändert, bei längerem Kochen wird dasselbe vollständig gespalten. Ebenso wird die Verbindung bei Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder Ammoniak zersetzt.

Monotetrahydrochinolin-n-oyychlorphosphindiäthylester.

$C_9H_{10}NPO(C_2H_5O)_2$

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$POCl_2C_9H_{10}N + 2C_2H_5ONa = C_9H_{10}NPO(C_2H_5O)_2 + 2NaCl.$$

Zur Darstellung wurde 1 Mol. Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin mit 2 Mol. Natriumäthylat, welches kurz vorher durch Auflösen der berechneten Menge Natrium in überschüssigem wasserfreien Alkohol dargestellt war, übergossen. Sofort wallte das Gemenge auf unter Erwärmung und eine Menge Chlornatrium schied sich ab. Dasselbe wurde abfiltriert und das Filtrat, welches noch etwas Kochsalz enthielt, mit Wasser versetzt. Es schied sich ein gelbliches Öl aus. Die Flüssigkeit wurde in einen Scheidetrichter gebracht und das Öl mit Äther, dem etwas Alkohol zugesetzt war, ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 8 mm Druck und 150—160° ging

der Ester als ein schwach gelblich gefärbtes Öl über.

Eine Phosphorbestimmung ergab folgende Zahlen: 0,2180 Substanz gaben 0,0912 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,68% P.

Die Theorie erfordert: 11.52% P.

Durch alleiniges Kochen mit Alkohol liess sich eine Veresterung nicht eszielen, nach dem Verdunsten desselben blieb die Verbindung schmierig zurück.

Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphospbin-diphenylester.

$C_9H_{10}NPO(C_6H_5O)_2$.

Die Reaktion verläuft analog wie bei Darstellung des Äthylesters. 1 gr = 1 Mol. Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin, in wenig Benzol gelöst, wurde mit 2 Mol. Natriumphenolat versetzt, welches letztere kurz vorher durch Auflösen von 0,18 gr = 2 Mol. Natrium in der berechneten Menge Phenol unter Zusatz von Benzol dargestellt worden war. Die Mischung wurde ca. 1 Stunde lang auf 90° erwärmt. Es schied sich Chlornatrium voluminös ab, dasselbe wurde abfiltriert und die Benzollösung abgedunstet. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Bei 12 mm Druck und 240—250° ging der Ester über. Er stellte ein dickes, gelbliches Öl dar.

Die Analyse ergab folgende Werte:

N-Bestimmung:

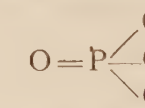
0,0813 Substanz gaben 2,7 ccm N bei einer Temperatur von 15° C. und einem Barometerstande von 755 mm, entsprechend 3,86 % N.

Berechnet für die Formel:

$C_9H_{10}NPO(C_6H_5O)_2 = 3{,}83\ \%$ N.

Der Ester wurde nach einigen Tagen fest und lieferte nach dem Trocknen auf Thonplatten schön weisse Krystalle, die bei 59° schmolzen.

Monoanilid des Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphins.



Diese Verbindung resultierte bei einer Einwirkung von 4 Molekülen Anilin auf 1 Molekül Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin, in welchem Falle man eigentlich das Dianilid erwarten sollte. Das Tetrahydrochinolin unterscheidet sich hierdurch wesentlich vom Piperidin, bei dem bei der entsprechenden Einwirkung beide Chloratome durch zwei Anilinreste ersetzt werden.

Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_9H_{10}NPOCl_2 + 4\,C_6H_5NH_2 =$$
$$C_9H_{10}NPOCl.NH.C_6H_5 +$$
$$C_6H_5NH_2HCl + 2\,C_6H_5NH_2.$$

Vielleicht lässt sich die Bildung dieser Verbindung des Monotetrahydrochinolin-anilido-n-oxychlorphosphins bez. die nur partielle Einwirkung des Anilins dadurch erklären, dass das Reaktionsprodukt in Benzol, welches als Verdünnungsmittel angewandt wurde, sehr schwer löslich ist und dadurch eine weitere Einwirkung des Anilins verhindert wird.

Ich verfuhr bei der Darstellung folgendermassen:

Zu 3 gr = 4 Mol. Anilin wurden 2 gr = 1 Mol. in wenig Benzol gelöstes Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin zugegossen. Die Flüssigkeit blieb einen Augenblick klar, dann aber fand allmähliche Reaktion statt. Ich vervollkommnete dieselbe durch Erhitzen am Rückflusskühler bis zum Siedepunkt des Benzols und filtrierte darauf das Benzol ab. Der grösste Teil der Verbindung war, da in Benzol sehr schwer löslich, auf dem Filter mit dem salzsauren Salz vereinigt. Nach dem Abwaschen mit Benzol, um das überschüssige Anilin zu entfernen, wurde der Rückstand bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen. Der geringe Anteil, der in der Benzollösung enthalten war, wurde in derselben Weise behandelt.

Die rein weisse Verbindung wurde darauf aus siedendem Alkohol, in welchem dieselbe sich schwer löste, umkrystallisiert. Man erhält dieselbe auf diese Weise in teilweise schönen, büschelförmigen feinen Nadeln, die sich schon beim Verdunsten des Alkohols an der Luft rosarot färben. Das Monoanilid ist ausserdem schwer löslich in Eisessig, sehr schwer

in Benzol, Äther, Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 174—175°.

Bei einer zweiten Darstellung des Monoanilids wurde die entsprechende molekulare Menge des Anilins also anstatt 4 Mol. 2 Mol. auf 1 Mol. Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin angewandt.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,1185 Substanz gaben bei 15,5° C. und einem Barometerstande von 760 mm 9,1 ccm Stickstoff, entsprechend 8,99 % N.

Für die Verbindung:

$C_9H_{10}NPOClC_6H_5NH$ berechnen sich 9,13 % N.

Phosphorbestimmung:

0,1635 Substanz gaben 0,0620 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 10,58 % P.

Die Theorie erfordert 10,11 % P.

Chlorbestimmung:

0,2240 Substanz gaben 0,1022 Ag Cl, entsprechend 11,285 % Cl.

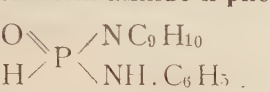
Berechnet für die Formel:

$C_9H_{10}NPOClC_6H_5NH = 11,58$ % Cl.

Beim starken Erhitzen stösst das Monoanilid Salzsäuredämpfe aus. Charakteristisch für diese Verbindungen (siehe auch Seite 43.)

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge löst sich das Monotetrahydrochinolin-anilido-n-oxychlorphosphin allmählich und geht über in das Natriumsalz der

Monotetrahydrochinolin-anilido-n-phosphinsäure.



Diese Säure ist sehr unbeständig und zerfällt schon kurz nach ihrer Isolierung in ihre Bestandteile. Dargestellt wurde dieselbe folgendermassen:

2 gr Monotetrahydrochinolin-anilido-n-oxychlorphosphin wurden mit verdünnter Natronlauge gekocht. Erst nach längerem Kochen trat allmähliche Lösung ein. Die Lösung wurde filtriert und unter Kühlung mit Eiswasser mit der nötigen Menge verdünnter Salzsäure versetzt. Die freie Säure fiel rein weiss, flockig sich zusammenballend aus. Der Niederschlag wurde schnell abfiltriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Ich versuchte nun die Verbindung aus Alkohol umzukrystallisieren. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb aber eine schmierige Verbindung zurück, die schon den Geruch nach Tetrahydrochinolin zeigte. Bei einem zweiten Versuche unterliess ich die Behandlung mit Alkohol, sondern löste die Verbindung nach dem Ausfällen mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen in Ammoniak und fällte dann wiederum unter Kühlung mit Eiswasser mit ganz verdünnter Salzsäure. Nach schnellem Trocknen auf Thonplatten, wobei sich die Säure schon bräunlich färbte und körnig zusammenballte, analysierte ich dieselbe und fand folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,1140 Substanz gaben bei 24° C. und einem Barometerstande von 761 mm 9,4 ccm N, entsprechend 9,259 % N.

Für die Verbindung:

$C_9H_{10}NPO.OHC_6H_5NH$ berechnen sich 9,72 % N.

Der Schmelzpunkt, soweit ich denselben bei der grossen Unbeständigkeit der Säure feststellen konnte, scheint bei 65—67° zu liegen, d. h. bei dieser Temperatur schmilzt die Säure zu einer gelben durchsichtigen Masse, läuft aber nicht zusammen.

Monotetrahydrochinolin-o-toluidin-n-oxychlorphosphin.

$$O = P \begin{cases} NC_9H_{10} \\ NH.C_6H_4.CH_3 \\ Cl \end{cases}$$

Das o-Toluidid verhält sich ganz analog wie die entsprechende Anilin-Verbindung, indem auch nur ein Chloratom durch den o-Toluidin-Rest ersetzt wird.

2 gr = 1 Mol. Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin, in der zur Lösung nötigen Menge Äther gelöst, wurden mit 1,71 gr = 4 Mol. o-Toluidin gemischt und am Rückflusskühler einige Zeit erwärmt. Der nach Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, wobei derselbe sich schmierig ölig abschied.

Das Öl wurde mit Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Äthers schied sich aus dem noch schmierigen Rückstand durch Behandeln mit wenig Äther ein weisses Pulver ab. Dasselbe wurde abfiltriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und dann aus Alkohol, in welchem es sich schon in der Kälte löst, zweimal umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert in kleinen weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 121°—122° zeigen.

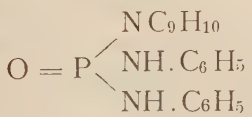
Stickstoffbestimmung:

0,1145 Substanz gaben bei einer Temperatur von 16°C. und einem Barometerstande von 761 mm 8,7 ccm N. entsprechend 8,87% N.

Für die Formel $C_9H_{10}NPOClC_6H_4CH_3NH$ berechnen sich 8,73% N.

Dianilid des Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphins.

(Orthophosphorsäuremonotetrahydrochinolin-di-anilid.)



Um auch das zweite Chloratom des Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphins durch einen einwertigen Anilinrest zu ersetzen schlug ich folgenden Weg ein.

1,5 gr = 1 Mol. Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin wurden mit 2,23 gr = 4 Mol. Anilin, beide unverdünnt, zusammengebracht. Nach kurzem Stehen in der Kälte trat unter Erwärmung Reaktion ein. Als letztere beendet, erhitzte ich über freier Flamme, bis die Masse gleichmässig geschmolzen war. In der Kälte erstarrte die Masse; dieselbe wurde dann in Alkohol gelöst und darauf mit Wasser versetzt. Es entstand ein weisser Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und darauf wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Verbindung dann in rein weissen schönen Krystallen, die sich an der Luft nicht rötlich färben und den Schmelzpunkt 175—176° zeigen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_9H_{10}NPOCl_2 + 4\,C_6H_5NH_2 = C_9H_{10}NPO(C_6H_5NH)_2 + 2\,C_6H_5NH_2.HCl.$$

Das Dianilid ist löslich in Alkohol besonders in der Wärme, sehr schwer löslich in Äther und Benzol.

Stickstoffbestimmung:

0,1431 Substanz gaben bei einer Temperatur von 19° C. und einem Barometerstande von 756 mm 14,7 ccm Stickstoff, entsprechend 11,74 % N.

Für die Verbindung:
$C_9H_{10}NPO(C_6H_5NH)_2$ berechnen sich 11,57 % N.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin.

Dieser Versuch wurde angestellt, um beide Chloratome des Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphins durch einen zweiwertigen Anilinrest zu ersetzen, um auf diese Weise eine gemischte Phosphazoverbindung zu erhalten nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}NPO\,|\underline{Cl_2}| + C_6H_5N\,|\underline{H_2}| \,.\, |\underline{HCl}| =$$

$$O = P\begin{matrix}\diagup N\,C_9H_{10}\\ \diagdown N\,C_6H_5\end{matrix} + 3\,HCl.$$

Gleiche Moleküle Monotetrahydrochinolin-n-oxychlorphosphin und salzsaures Anilin wurden mit soviel Xylol, dass die Masse gut verteilt war, vermischt und darauf im Ölbade erhitzt. Bei 150° begann Salzsäure-Entwickelung. Ich steigerte allmählich die Temperatur auf 200°, bis die Entwickelung von Salzsäuregas beendet war. Nach dem Verdunsten des Xylols hinterblieb eine dicke firnisartige Masse. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und darauf mit Wasser versetzt. Es fiel ein dickes Öl aus; dasselbe wurde wiederholt mit kaltem Wasser, dann mit Petroläther behandelt, wodurch das Öl vollständig fest wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde der feste Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb aber eine schmierige braune Masse.

Bei einem zweiten Versuche erhitzte ich 3 gr Monotetrahydrochinolin - n - oxychlorphosphin und 1,55 gr salzsaures Anilin (gleiche Moleküle) ohne Verdünnungsmittel ca. 3—4 Stunden im Ölbade. Bei 130° begann schwache Entwicklung von Salzsäuregas, die aber bald wieder nachliess. Ich erhitzte nun weiter bis 160° und dann herauf bis 210°. Nach dem Erkalten hinterblieb eine feste durchsichtige Masse, die nur durch Zerschlagen des Kölbchens aus demselben zu entfernen war. Nach dem Auswaschen mit Wasser versuchte ich einen Teil aus Alkohol umzukrystallisieren. Es resultierte aber ein teilweise öliges und verschmiertes Produkt. Den anderen Teil löste ich zunächst in Alkohol und fällte mit Wasser aus. Den Niederschlag löste ich in Alkohol aus demselben, krystallisierte die Verbindung aber trotz mehrfachen Umkrystallisierens wiederum schlecht und teilweise schmierig. Das Resultat war nun allerdings ein vollständig chlorfreies Produkt, aber nur in sehr minimaler Menge. Ich analysierte den Körper, obschon er augenscheinlich nicht ganz rein war und auch nicht erhalten werden konnte und fand bei

0,1410 Substanz bei einer Temperatur von 21° C. und einem Barometerstande von 753 mm 12 ccm Sticksoff, entsprechend 9.59% N.

Berechnet für die Verbindung
$C_9H_{10}NPOC_6H_5N = 10.37\%$ N.

Der Körper schmolz, soweit man bei dem unreinen Produkte eine Angabe machen kann, ungefähr bei 98°—100°.

Ein weiterer Versuch, auf andere Weise, nämlich durch Erhitzen des vorher beschriebenen Monotetrahydrochinolin-anilido-n-oxychlorphosphins eine gemischte Phosphazoverbindung zu erhalten, verlief insofern wieder negativ, indem ich wiederum wohl ein chlorfreies, aber keineswegs ein krystallisierendes, analysenreines Produkt erhielt.

Die Reaktion würde analog der allgemeinen Darstellungsweise der Phosphazoverbindungen verlaufen nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}NPO\,|\,\underline{Cl_2}\,|\,C_6H_5N\,|\,\underline{H_2}\,| =$$
$$2HCl + C_9H_{10}NPO(NC_6H_5).$$

Das Monotetrahydrochinolin-analido-n-oxychlorphosphin wurde im Ölbade auf 200° erhitzt, bei welcher Temperatur die Salzsäure-Entwickelung begann und innerhalb 6 Graden so lange erwärmt, bis die Entwickelung von Salzsäure beendet war.

Das in der Kälte feste Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt. Ich versuchte nun den entstandenen Niederschlag aus Alkohol umzukrystallisieren. Es hinterblieb aber wiederum eine braune, feste, schmierige, chlorfreie Masse, die nicht rein zu erhalten war.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis, für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.